Ueber einige Derivate

von

Methylpseudocarbostyril.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

Ferdinand Müller

aus Mannheim.

München, 1887.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber einige Derivate

von

Methylpseudocarbostyril.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

Ferdinand Müller

aus Mannheim.

München, 1887.

Kgl. Hof und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber einige Derivate

von

Methylpseudocarbostyril.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548321_0082

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. P. Friedländer, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit unternommen wurde, für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir dabei angedeihen liess, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. von Baeyer, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die innere Anhydridbildung von aromatischen Amidosäuren, welche durch v. Baeyer aufgefunden wurde, hat in den letzten Jahren ein reges Interesse wach gerufen, da sie zu Körperklassen führt, die für die Chemie von grosser Bedeutung geworden sind. So gelangt man hierdurch unter andern zu Derivaten des Chinolins, welches in so naher Beziehung zum Chinin und andern Alkaloïden steht und zu Indolabkömmlingen, welche bei der Constitutionsfrage des Indigo eine so grosse Rolle spielen.

Durch die elegante Chinolinsynthese aus Hydrocarbostyril, dem innern Anhydrid der Orthoamidophenylpropionsäure, welche ebenfalls das Verdienst v. Baeyer's ist, sahen sich P. Friedländer und H. Ostermaier veranlasst auch das innere Anhydrid der Orthoamidophenylacrylsäure näher zu studiren, und erkannten sie dasselbe ebenfalls als Chinolinderivat, und zwar als ein α Oxychinolin.

Bei diesen Ringbildungen war es nicht sogleich vorauszusehen, in welcher Weise der Wasseraustritt erfolgt sein mochte bei dem Uebergang der offenen in die geschlossene Kette, und ferner war nicht ausgeschlossen, ob nicht auch andere Prozesse daneben verlaufen waren. Nun zeigten aber bald die Thatsachen, dass die Wasserabspaltung zwischen der Amid- und Carboxylgruppe in zweierlei Weise vor sich gehen kann, einmal im Sinne der Amid- und dann im Sinne der Imidbildung.

Findet der erstere Vorgang statt, so gelangt man zu Körpern, welchen die Atomlagerung — NH — CO eigen ist, und die man nach v. Baeyer als Lactame bezeichnet, der zweite Prozess führt dagegen zu Verbindungen mit der Gruppirung — N = C(OH), welche entsprechend mit dem Namen Lactime belegt werden. Beide Formen finden sich noch bei vielen andern Körpern z. B. der Cyanursäure, dem Oxypyridin, dem Orthopyridon etc., und handelt es sich auch hier um die Frage, welche Modification vorliegt. Um dieselbe zu lösen, benutzt man mit Vorliebe die Alkylirung, da die Eigenschaften der Aether leicht zu entscheiden erlauben, ob das eingetretene Alkyl am Sauerstoff oder am Stickstoff gebunden ist.

A. Hantzsch beobachtete bei der Methylirung von Lutidostyril (α Oxylutidin) in methylalkolischer Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl, dass eine Verbindung entsteht, bei der das Methyl am Stickstoff sich befindet. Auch bei anderen α Oxypyridinen erhielt man solche Lactam-Aether und sah man deshalb die Gruppirung — NH — CO — in der Orthostellung für die Pyridine als die stabilere an; bei Chinolinderivaten kannte man damals solche Pseudoformen nicht, und glaubte man in ihnen hauptsächlich die Atomlagerung — N = C(OH) — annehmen zu dürfen. L. Knorr, ebenso P. Friedländer und A. Weinberg zeigten aber später, dass auch α Oxychinoline in alkoholisch-alkalischer Lösung solche Pseudoäther liefern und war besonders die Beobachtung letzterer, dass Carbostyril je nach den Bedingungen bei der Alkylirung Lactam- und Lactim-Aether gibt von hervorragendem Interesse. Vorliegende Arbeit wurde nun zu dem Zweck unternommen, diese Bedingungen genau festzusetzen und den chemischen Charakter des dabei resultirenden alkylirten Pseudo α oxychinolins näher zu studiren. Es wurden deshalb die Verhältnisse speziell bei der Methylirung untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

Zum Lösen in Wasser fein vertheilten Carbostyrils, wie man es durch schnelles Abkühlen einer heissen 1% wässerigen Lösung erhält, sind nahezu 4 Moleküle Natronlauge erforderlich, weil das entstandene leicht lösliche Natronsalz durch Wasser wieder in seine Componenten zerfällt und nur in Gegenwart überschüssiger Natronlauge in Lösung existenzfähig ist. Ebenso krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung nach Zusatz der berechneten Menge Natronlauge fast sämmtliches Carbostyril als solches wieder aus. Beim Digeriren mit Jodmethyl in der Hitze liefert diese Lösung wesentlich den Lactamäther des Carbostyrils neben wenig Lactimäther, und zwar um so mehr von ersterem, je verdünnter die Lösung von Carbostyril ist, d. h. je mehr ungebundenes Carbostyril sie enthält. Beide Aether lassen sich leicht durch Destillation mit Wasserdampf und durch die Löslichkeitsdifferenz ihrer Quecksilberdoppelsalze von einander trennen. Umgekehrt erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl auf das unlöslich in Alkohol nicht dissociirende Silbersalz des Carbostyrils fast nur den Lactimäther.

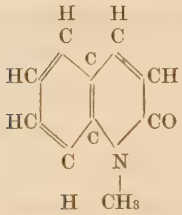
Hiernach bilden sich:

Lactamäther $-CO-N(CH_3)-$ bei Einwirkung von Jodalkylen auf freies Carbostyril bei Gegenwart von Alkalien.

Lactimäther $-C(OCH_3)=N-$ durch Behandeln nicht dissociirender Salze des Carbostyrils mit Jodalkylen.

Dieselben Verhältnisse scheinen bei einer grossen Anzahl von Sauerstoff haltigen Py-Derivaten des Chinolins und des Pyridins vorzuliegen, so dass es unzulässig ist nach der gebräuchlichen Art des Methylirens (Jodalkyl und Alkohol und die berechnete Menge Natronhydrat) einen Schluss auf den Lactam- oder Lactim-Charakter solcher Verbindungen zu ziehen.

Methylpseudocarbostyril.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Carbostyril in 12 Tl. Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von soviel Wasser, dass in der Wärme alles eben noch gelöst bleibt, und etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl (1 Molekül) unter allmähliger Zugabe einer concentrirten wässerigen Lösung (1 : 5) von 1 Molekül Natronlauge am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit etwas Natronlauge versetzt und mit Chloroform aufgenommen, welches das Methylpseudocarbostyril beim Verdunsten als gelbliche Krystallmasse zurücklässt. In der alkalischen Mutterlauge bleibt unangegriffenes Carbostyril gelöst; die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man die Verbindung in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 71,5° C.; dieselben lösen sich leicht in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwieriger in Ligroin und Wasser, mit letzterem zerfliessen sie schon in der Kälte zu einem Oel.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1875 gr. Substanz lieferten 0,5194 gr. CO_2 u. 0,0974 gr. H_2O

II. 0,1592 „ „ „ 12,8 ccm. N. B = 705 mm. t = 6° C.

Berechnet für $C_{10}H_9NO$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 75,48 %	75,56 %	—
H = 5,65 %	5,63 %	—
N = 8,80 %	—	9,12 %
O = 10,07 %	—	—
100,00		

Methylpseudocarbostyril besitzt einen schwach basischen Charakter, mit Salzsäure bildet es ein im Ueberschuss letzterer schwer lösliches, durch Wasser dissociirbares Salz. Mit Platinchlorid vereinigt es sich in saurer Lösung zu einem schwer löslichen Doppelsalz von der Zusammensetzung

$$(C_{10}\,H_9\,N\,O\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4 + 2\,H_2\,O$$

Wasser-Bestimmung.

0,2314 gr. verloren bei längerem Erhitzen auf 110° C. 0,0092 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
4,71 %	4,31 %

Platin Bestimmung.

0,2070 gr. hinterliessen beim Glühen 0,0529 gr. Platin.

Berechnet:	Gefunden:
25,76 %	25,55 %

Die wässerige Lösung des Aethers lässt auf Zusatz von Quecksilberchlorid eine schwer lösliche Doppelverbindung von der Formel

$$C_{10}\,H_9\,N\,O + Hg\,Cl_2$$

fallen, die aus Wasser in kleinen glänzenden Pyramiden krystallisirt und bei 189° C. schmilzt. 1,2371 gr. Substanz gaben 0,5790 gr. Hg S.

Berechnet für vorige Formel:	Gefunden:
Hg 46,50 %	46,77 %

Phenylhydrazin und Hydroxylamin scheinen ohne Einwirkung auf die Verbindung zu sein, ebensowenig gelang es, ein quarternäres Ammoniumsalz durch Anlagerung von Jodmethyl darzustellen, doch erhält man leicht Jod- und Bromadditionsprodukte, welche 2 Atome Halogen am fünfwerthigen Stickstoff gebunden enthalten. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Methylpseudocarbostyril mit alkoholischer Jodlösung, so fallen nach kurzer Zeit grünbronceglänzende Nädelchen aus, welche sich aus Alkohol ohne er-

hebliche Zersetzung umkrystallisiren lassen, kocht man dagegen mit Wasser, so verlieren dieselben Jod und durch schweflige Säure oder Alkalien werden sie wieder in die Componenten gespalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

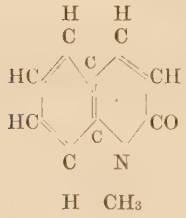
$$C_{10}\,H_9\,N\,O\,J_2.$$

0,1115 gr. gaben 0,1178 gr. Ag J u. 0,0044 gr. metall. Ag.

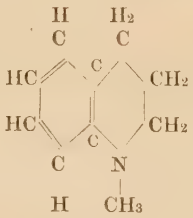
Berechnet:	Gefunden:
J 61,45 %	61,59 %

Der Nachweis, dass Methylpseudocarbostyril in der That obige Constitutionsformel besitzt und das Methyl am Stickstoff gebunden enthält, lässt sich auf verschiedene Weise führen:

I. Bei energischer Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhält man ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, welches durch seinen charakteristischen stechenden Geruch, sowie durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure mit Methylhydrochinolin identificirt werden konnte[1]).



Methylpseudocarbostyril.



Methylhydrochinolin.

II. Behandelt man die Verbindung in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat bei 30—40° C, so bildet sich ein Körper, der durch Kochen mit Barytwasser in Methylamin und eine leicht lösliche Säure zerfällt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, und in welcher vermuthlich ein methylirtes Säureamid vorliegt.

---

[1]) Ber. XVIII. 2388.

Die Analyse des nicht umkrystallisirten Platindoppelsalzes des so gewonnenen Methylamins ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Pt 41.70 %	41.25 %

Natriumamalgam führt das Methylpseudocarbostyril bei mehrtägigem Stehen in der Kälte in verdünnter alkoholischer Lösung in zwei Reductionsprodukte über, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht von einander trennen lassen. Die leicht lösliche ölige Verbindung scheint mit Methylhydrocarbostyril $C_{10}H_{11}NO$ [1]) identisch zu sein, während der schwer löslichen die Formel $C_{10}H_{10}NO$ resp. ein vielfaches derselben zukommt; man erhält sie aus heissem Eisessig in kleinen glänzenden Blättchen, vom Schmelzpunkt 275—276° C, die sich in Alkohol und Aether fast gar nicht lösen.

Die Analyse ergab folgendes:

I. 0,1482 gr Substanz lieferten 0,4058 gr CO_2 u. 0,0892 gr H_2O
II. 0,1491 gr „ „ 0,4103 gr CO_2 u. 0,0879 gr H_2O
III. 0,2001 gr „ „ 16 ccm N; B = 714 t = 16° C

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{10}NO$
	I.	II.	III.	
C = 74,54 %	74,66 %	74,82 %	—	75,00 %
H = 6,83 %	6,70 %	6,55 %	—	6,25 %
N = 8,69 %	—	—	8,72 %	8,75 %
O = 9,93 %	—	—	—	10,00
99,99				100,00

Dieses Verhalten veranlasste Carbostyril selbst in derselben Weise zu behandeln. Auch hier erhält man in annähernd gleicher Weise ein leicht lösliches Reductionsproduct, das aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° C krystallisirt und als Hydrocarbostyril erkannt wurde,

[1]) Vergl. Ber. XV 2103.

und einen in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen über 300 schmelzenden indifferenten Körper, der nur durch Lösen in heissem Phenol und Ausfällen mit Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Die Analyse ergab Zahlen, die auch hier am besten auf die um ein Wasserstoffatom reichere Formel $C_9 H_8 NO$ stimmen.

I. 0,1212 gr Substanz gaben 0,3278 gr CO_2 u. 0,0633 gr H_2O
II. 0,2420 gr „ „ 20 ccm N; B = 715 mm t = 13° C

Berechnet für $C_9 H_9 NO$	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_9 H_8 NO$
C = 73,50 %	73,72 %	—	73,97 %
H = 6,10 %	5,81 %	—	5,47 %
N = 9,51 %	—	9,20 %	9,59 %
O = 10,88 %	—	—	10,95 %
99,99			99,98

Es erinnert dies an das analoge Verhalten des Aethoxycarbostyrils, das bei der Reduction ebenfalls zwei Hydroproducte liefert, den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Lactimäther des Hydrocarbostyrils [1]) und einen festen nicht flüchtigen Körper, dem die Formel eines Dihydrocarbostyrils $C_{11} H_{13} NO$ zugeschrieben wurde. [2]) Indessen stimmen die gefundenen Zahlen fast besser auf die Zusammensetzung $C_{11} H_{12} NO$.

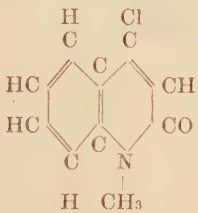
Berechnet für $C_{11} H_{13} NO$	Gefunden	Berechnet für $C_{11} H_{12} NO$
C = 75,43 %	75,58 %	75,85 %
H = 7,45 %	7,44 %	6,89 %
N = 8,00 %	8,11 %	8,04 %

Die Verbindung wurde durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure unter Bildung eines äusserst schwer löslichen Körpers verseift und ist letzterer mit dem Reductionsprodukt des Carbostyrils identisch.

[1]) Ber. XV 1424.
[2]) Ber. XV 336.

Die schwere Löslichkeit, der hohe Schmelzpunkt und das indifferente Verhalten dieser Reductionsproducte macht es wahrscheinlich, dass hierbei wenigstens zwei Moleküle zusammentreten; der Umstand, dass analoge Verbindungen sowohl aus den Lactam-, wie aus den Lactimäthern entstehen, spricht dafür, dass die Verkettung der Moleküle nicht durch Sauerstoff oder Stickstoffbindungen zu Stande kommt.

γ Chlormethylpseudocarbostyril.



Das Ausgangsprodukt dieses Körpers, γ Chlorcarbostyril wurde auf folgende Weise dargestellt.[1]) 1 Tl. Orthonitrophenylpropiolsäure, wie man sie im Handel erhält wird in warmem Ammoniak gelöst und zu 10 Tl. Eisenvitriol, in Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, allmählich bei gelinder Wärme hinzugegeben. Man lässt einige Zeit stehen, filtrirt noch warm durch ein Colirtuch und presst den Rückstand gut aus. Das Filtrat, welches die entsprechende Amidosäure enthält, wird mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt und ein Theil abgedampft, es scheidet sich alsbald γ Clorcarbostyril aus. Man löst dasselbe in Natronlauge, verdünnt, filtrirt und fällt den Körper durch Einleiten von Kohlensäure aus. Das so gereinigte Produkt kann direkt weiter verarbeitet werden. Bei der Darstellung der Lactamverbindung wurde in derselben Weise verfahren wie bei Methylpseudocarbostyril; man erhält

[1]) Vergl. Ber. XV 2147.

so γ Chlormethylpseudocarbostyril aus Methylalkohol umkrystallisirt in weissen haarartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 117,5° C. Dieselben lösen sich leicht in Benzol, Alkohol, Aceton, Eisessig; schwerer in Ligroin und Wasser, mit dem sie zu Oel zerfliessen.

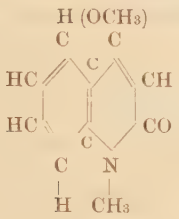
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1855 gr Substanz lieferten 0,4248 gr CO_2 u. 0,0732 gr H_2O
II. 0,2567 gr „ „ 16 ccm N. B = 721 mm t = 13,5°C
III. 0,1902 gr „ „ 0,1432 gr Ag Cl

Berechnet für $C_{10}H_8ClNO$	Gefunden		
	I.	II.	III
C = 62,10 %	62,40 %	—	—
H = 4,12 %	4,37 %	—	—
Cl = 18,32 %	—	—	18,78 %
N = 7,23 %	—	7,02 %	—
O = 8,23 %	—	—	—
100,00			

Die Verbindung schliesst sich in ihrem Verhalten durchaus dem chlorfreien Producte an. Hervorzuheben ist nur die Reactionsfähigkeit, welche das γ Chloratom nach dem Eintritt der Methylgruppe in das γ Chlorcarbostyril erlangt hat. Während letzteres nämlich von Natriumalkoholaten beim Kochen nicht angegriffen wird und erst beim Schmelzen mit Aetznatron Oxycarbostyril liefert, so genügt beim γ Chlormethylpseudocarbostyril schon kurzes Erwärmen mit alkoholischem Natron, um das Chloratom durch die Methoxy- Aethoxy- etc. Gruppe zu ersetzen. Offenbar sind die Spannungsverhältnisse im Pyridinring des Carbostyrils durch die partielle Umlagerung der tertiären Kette in eine secundäre — N = C(OH) in — N(CH₃) — CO wesentlich verändert worden.

γ Methoxymethylpseudocarbostyril.



γ Chlormethylpseudocarbostyril wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit scheidet sich Chlornatrium ab, und sobald die Menge desselben nicht mehr zunimmt, verdampft man den grössten Theil des Alkohols, es scheidet sich alsbald die Methoxyverbindung ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, erhält man dieselbe in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 68° C.; dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, schwerer in kaltem und in Ligroin.

Die Verbrennung lieferte folgende Daten:

I 0,1230 gr Substanz gaben 0,3134 gr CO_2 und 0,0686 gr H_2O

II. 0,2779 gr „ „ 19,0 ccm N. B = 714 mm t = 22° C

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden	
		I	II
C	69,84 %	69,50 %	—
H	5,82 „	6,18 „	—
N	7,40 „		7,30 %
O	16,92 „	—	—
	99,98		

Der Körper zeigt stärkere basische Eigenschaften als das Methylpseudocarbostyril; er löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und liefert ein in überschüssiger Säure schwer lösliches salzsaures Salz. Platinchlorid gibt damit eine Doppel-

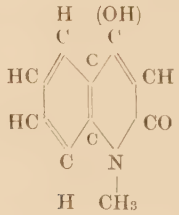
verbindung, die in schönen länglichen Pyramiden krystallisirt; dieselbe enthält kein Krystallwasser. 0,3234 gr Substanz, getrocknet bei 100° C hinterliessen nach dem Glühen 0,0798 gr Platin.

Berechnet $(C_{11}H_{11}NO_2Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.00%	24.70%

Behandelt man γ Chlormethylpseudocarbostyril mit der berechneten Menge Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung, so erhält man die entsprechende Aethoxy-Verbindung. Dieselbe krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 87,5° C und verhält sich ganz dem γ Methoxymethylpseudocarbostyril.

Beide Körper lassen sich leicht verseifen und bilden

γ Oxymethylpseudocarbostyril.



Eine der γ Alkylverbindungen wird mit concentrirter Salzsäure und dem gleichen Volumen Wasser bei 120° C einige Stunden im Rohr erhitzt; bei der Oeffnung desselben entweicht unter Druck ein grün brennendes Gas, Methyl- resp. Aethylchlorid. Man löst den Inhalt des Rohres mit Kalilauge verdünnt, filtrirt und fällt nun die Oxyverbindung mit einer Säure aus. Der Körper bildet weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 259—260° C, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in kaustischen Alkalien, woraus er durch Säuren wieder abgeschieden wird.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1730 gr Substanz gaben 0,4325 gr CO_2 und 0,0844 gr H_2O
II. 0,2682 gr „ „ 20 ccm N. B = 717 mm t = 23° C.

Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$		Gefunden I	Gefunden II
C	68,55 %	68,19 %	—
H	5,16 „	5,42 „	—
N	8,00 „	—	7,91 %
O	18,28 „	—	—
	99,99		

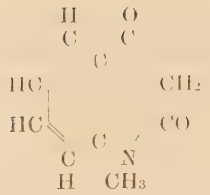
Die Oxyverbindung besitzt einen schwach sauren Charakter und bildet Salze, dargestellt und analysirt wurde die Kupferverbindung. Man löst die Oxyverbindung in heissem Wasser, dem man einige Tropfen Ammoniak zugegeben hat und verjagt durch Kochen alles überschüssige Ammoniak vollständig. Bringt man zu der heissen Lösung eine heisse Lösung von Kupfersulfat, so fällt das Kupfersalz sofort in ganz kleinen grünlichen Nadeln aus. Dieselben sind vollständig unlöslich; mit Ammoniak bilden sie eine blaue Lösung, die eine leicht lösliche Doppelverbindung enthält. 0.4385 exsiccatortrockenes Salz verloren bei längerem Erhitzen auf 110° C. 0,0005 gr. Die Verbindung enthält somit keine Krystallwasser.

0,4380 gr lieferten 0,0862 gr Cu O

Berechnet für $(C_{10}H_8NO_2)Cu$	Gefunden
Cu = 15,43 %	15,70 %

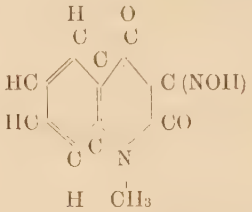
Methylirt man dieses Salz mit Jodmethyl im Rohr bei Wasserbadtemperatur, so erhält man die ursprüngliche γ Methoxy-Verbindung zurück, die sich durch ihren Schmelzpunkt, sowie ihre Löslichkeit leicht characterisiren lässt.

Andrerseits verhält sich das γ Oxymethylpseudocarbostyril wie das isomere N Methyl-Py-1-3 diketochinolin von folgender Constitution,



und zeigt es im wesentlichen das beim γ Oxycarbostyril beobachtete Verhalten. [1])

Nitroso-γ-oxymethylpseudocarbostyril.



Man erhält diesen Körper aus dem vorigen, indem man ihn in verdünnter Natronlauge löst, etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit zusetzt und allmählich in verdünnte, stark abgekühlte Schwefelsäure giesst. Es entsteht ein gelbrother Niederschlag, der schwer löslichen nitroso-Verbindung. Aus Eisessig umkrystallisirt erhält man dieselbe in rothen Nadeln, welche bei 188° C unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

0,2868 gr lieferten 31 ccm N; B = 730 mm t = 8° C

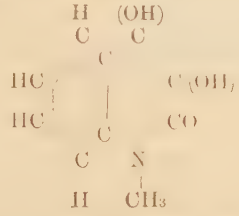
Berechnet für $C_{10}H_8NO_2(NO)$	Gefunden
N = 13,72 %	13,59 %

Es gelang hier ebensowenig, wie bei der Reduction von Nitroso-γ-Oxycarbostyril, zu einer entsprechenden Amidoverbindung zu gelangen und resultirte auch hier, bei diesem Lactamäther das $\beta\gamma$ Dioxy-Product. — Nitroso γ-oxymethylpseudocarbostyril wurde allmählich, fein pulverisirt in stark

[1]) Ber. XVI 2217.

saure Zinnchlorür-Lösung eingetragen und bis zum Verschwinden der rothen Farbe auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten setzt sich ein weisser Körper ab, der aus vielem heissen Wasser umkrystallisirt, feine haarartige Nadeln bildet und durch Analyse und Reaktionen als Dioxymethylpseudocarbostyril erkannt wurde. Bei der Reduction scheint dieser Körper ein sehr unbeständiges Zinndoppelsalz zu bilden, das schon durch heisses Wasser zerlegt wird; die Nitroso-Gruppe wird bei diesem Prozess in Ammoniak übergeführt. Der Körper ist löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser, Benzol und Chloroform. Schon unter 200° C zersetzt er sich unter Bräunung, ohne dabei zu schmelzen.

Seine Constitution ist folgende:



und gab die Analyse die dafür sprechenden Zahlen:

I. 0,1514 gr Substanz gaben 0,3479 gr CO_2 u. 0,0704 gr H_2O

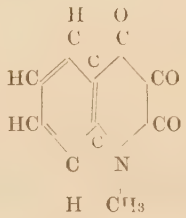
II. 0,2371 gr „ „ 14,5 ccm N: B = 732 t = 16° C

Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$	Gefunden	
	I.	II.
C = 62,84 %	62,66 %	—
H = 4,73 %	5,16 %	—
N = 7,32 %	—	7,11 %
O = 25,13 %	—	—
100,02		

Die alkoholische Lösung lässt auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge einen grünblauen Niederschlag fallen, der allmählich mit gelber Farbe in Lösung geht; durch Eisenchlorid

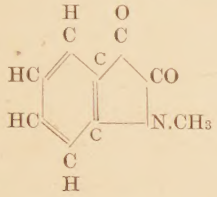
entsteht eine smaragdgrüne Färbung, welche bei gelindem Erwärmen oder überschüssigem Oxydationsmittel in rothgelb überschlägt und dann ein Oxydationsprodukt enthält. Zur Darstellung des letzteren giebt man fein vertheiltes $\beta\gamma$ Dioxymethylpseudocarbostyril in salzsaure Eisenchloridlösung von 90° nach und nach ein und digerirt so lange, bis die grüne Farbe in gelb überschlägt. Man schüttelt mit Aether aus und erhält nach dem Verdunsten rothe Nadeln, neben etwas anhaftender rother harziger Masse. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, konnten aber nicht von der harzigen Verunreinigung durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln befreit werden.

Der Körper stellt analog dem nicht methylirten Product ein Chinisatin dar, und zwar ein am Stickstoff methylirtes, ein Methylpseudochinisatin von folgender Formel:



Ebenso verhält sich Nitroso-γ-oxymethylpseudocarbostyril gegen concentrirte Salzsäure analog wie Nitroso-γ-oxycarbostyril. Man erhält beim Erhitzen der Nitroso-Verbindung mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 120° C. nach dem Abdampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol rothe Nadeln, aber ebenfalls stets mit etwas Harz behaftet. Dieselben schmolzen bei 120—130° C, und lösten sich leicht in Chloroform, Aether, Benzol und Eisessig. In Alkalien lösen sie sich mit gelber Farbe und mit Thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure geben sie ein Aether lösliches Indophenin.

Es liegt hier also ein Methylpseudoisatin vor:



Man sieht aus all dem Vorhergehenden, dass das durch Methyliren (in alkoholisch-alkalischer Lösung) von Carbostyril erhaltene Methylpseudocarbostyril ein sehr beständiger und gut charakterisirter Körper ist, ebenso wie die Lactamäther des Pyridins und Isatins. In Beziehung auf die Beantwortung der Frage: liegt die Gruppirung — NH — CO oder — N = C(OH) vor, wird man wohl nach dem Verhalten des Carbostyrils bei der Alkylirung das Studium der Aetherbildung als entscheidendes Mittel verlassen und sich, wie Hofmann in seiner Arbeit über Cyanursäure erörtert, in solchen Fällen mehr der Zerlegung der normalen Aether als der Bildung der Isoäther bedienen.